

## Sn-Cu-Sb 3 元系合金（ピューター）の金相学と機械的性質\*

横田 勝・三船 温尚・清水 克朗

（平成5年11月1日受理）

## 要 旨

スズを基としたスズー銅ーアンチモン合金は一般にホワイトメタルと呼ばれ、工業用軸受け材料やピューターと呼ばれる工芸材料に多く利用されている。本実験では工芸材料の立場から金相学および機械的性質について実験と検討を行った。得られた結果は次の通りである；

- (1) Sn-Cu および Sn-Sb 2 元系合金の冷却過程において熱分析曲線の上で 2 種類の発熱ピークが観察された。一方、Sn-Cu-Sb 3 元系合金では 3 種類のピークが観察された。これら 3 種類の合金の 600K 付近で現われる第 1 ピークは平衡状態図中の液相線上の点に相当する。約 500K で現われる第 2 ピークは、それぞれ Sn-Cu 系では  $\alpha/\alpha + \eta$ , Sn-Sb 系では  $\alpha/\alpha + \beta$ , Sn-Cu-Sb 系では  $\alpha + \gamma/\alpha + \beta + \gamma$  の変態温度に相当する。Sn-Cu-Sb 3 元合金だけは 520K 付近で第 3 のピークが観察された。これは平衡状態図中の固相線温度に相当する。
- (2) 5mass% Cu までの Sn への参加による硬さへの影響はほとんど認められなかった。しかしながら、Sn への Sb の添加は硬さを著しく向上させた。Sn への Cu と Sb の同時添加は 3 元系合金の硬さを効果的に高めた。
- (3) 本 3 元系合金の強化機構は時効硬化型であると考えられる。

## キーワード

Sn-Cu-Sb 3 元系合金, 工芸材料, ピューター, 金相学, 機械的性質

## I 緒 言

スズを基本として、銅およびアンチモンをそれぞれ約 2mass% および 7mass% 添加した合金は工業材料として軸受け材料に多用されホワイトメタル、バビットメタルと一般に呼ばれている。一方、工芸の方面ではいわゆるピューターとして装飾品や食器として使われている。この合金の特徴はスズを基とした合金のため融点が低く、加工しやすい、したがって家庭の台所でも溶解鑄造が可解なため工芸用合金として利用されている。しかしながらこれら銅やアンチモンの添加量が機械的

性質や湯流れ性に最適であるとの裏づけは今のところ見当たらない。したがって本研究では合金元素の銅およびアンチモンの添加量を種々変化させた場合の金相学と機械的性質について実験と検討を行い、機械的性質がさらに良好な合金の作製条件を模索した。

## II 試料および実験方法

## II-1 試料の調整

本実験に使用した合金の原料は純 Sn（純度：99.9mass%）、純 Cu（99.98mass%）、Sb（99.9mass%）である。なお、これら純金属の融点は Table 1 に示す通りであり、純 Sb

Table1 Melting temperatures of copper, antimony and tin

Substance	Melting temperture(°C)
Copper	1083.3
Antimony	630.5
Tin	231.9

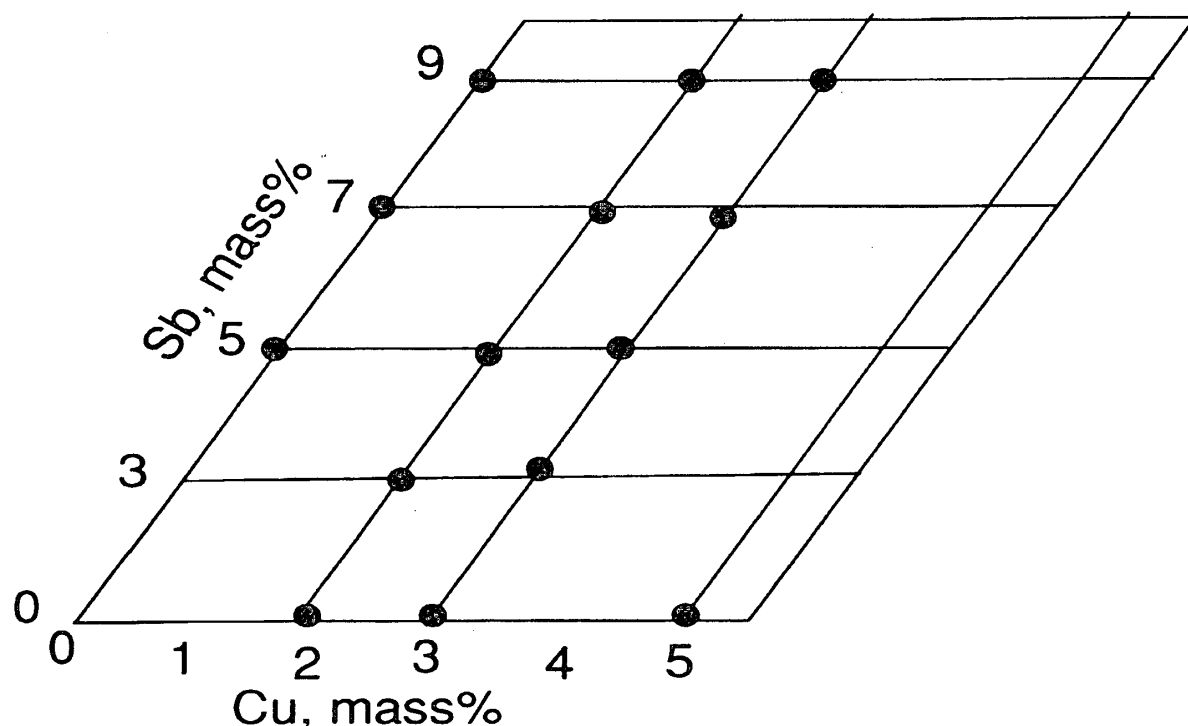


Fig. 1 Compositions of alloys experimented.

および Sn の融点は比較的に低いですが、Cu の融点は 1300K 以上であり、この合金系の溶解による合金化は困難といえる。これら純金属を Fig.1 に示すように、Sn を基として Cu を 0 から 5mass%，Sb を 0 から 9mass% の範囲内で変化させた。なお、一回の溶解量は約 1kg 一定とした。合金の溶解に際しては、工芸の方面で一般に行われている技法に準じてステンレス製容器でまず Sn を約 900K に加熱溶解し、続いて Cu および Sb を添加して合金化させた。なお、この溶解作業は大気で行ったが、合金の酸化を防ぐために適宜松脂を添加させ、その溶解による被膜の保護により大気と合金が直接触れないように心がけた。

粒状の Cu および Sb などの合金添加物が

完全に溶解したことを確認して注湯部の寸法が 5cm×1cm×10cm の金型に鋳造し、その後の実験試料に供した。

## II-2 示差走査熱分析 (DSC)

合金の熱的性質は上記により得られたインゴットから約 10mg を切り出して精秤した。これらの試料について、1.7ml/s のヘリウムガス気流中で、加熱および冷却速度が 0.17 °C/s で 650°C まで加熱し、その温度で 1.2ks 保持してから加熱速度と同じ冷却速度で室温まで冷却した。このような加熱および冷却条件のもとで示差走査熱量分析 (DSC) を行った。使用した分析装置はセイコー電子製の DSC320 である。合金の機械的性質はビッカース硬度計 (明石製 FRK2000) で加重は 1kgf である。

### III 実験結果および考察

#### III-1 示差走査熱分析結果と金相学

まず、DSC 分析結果から加熱段階または冷却段階の結果のうち、いずれを考察の対象にするかを決定する必要がある。すなわち、各種合金の組成が異なる試料は一応同じ条件で作製したが厳密にはそれぞれ合金試料溶解後の冷却速度が微妙に異なり、凝固した試料内で合金成分の偏析が生じていることが考えられる。そのような観点から加熱、冷却中に

おける DSC 分析を行った結果の一例として Sn-3mass% Cu-7mass% Sb 合金に関する結果を Fig.2 に示す。加熱、冷却過程における同一温度での大きな吸熱反応（加熱過程）と発熱反応（冷却過程）の絶対値に関しては概して同じとみなせるが、特に冷却過程における温度が約 600K で小さな発熱反応が認められ、この反応は加熱過程では認められないものである。これは熱分析装置の加熱炉中 923K で 1.2ks 保持することにより合金が均一に溶解したものと思われる。したがって以

後ではすべて冷却中における結果のみを考察の対象とした。

Fig.3 に、Sn-7 mass% Sb および Sn-3mass% Cu 2 元系合金、ならびに Sn-3mass% Cu-7mass% Sb 3 元系合金に関する DSC 曲線を同時に示す。923K からの冷却過程においていずれの合金とも約 600K で小さな発熱ピークが現われる。ただし、ピークの鋭さは Sn-3% Cu, Sn-3% Cu-7% Sb, Sn-3% Cu の順にその形状が鋭くなっている（これらのピークを以下第 1 ピークと呼ぶ）。これについては後に考察する。冷却中さらに温度が下がり、約 500K になると 3 つの合金とも大きな発熱のピークが現われる（これ

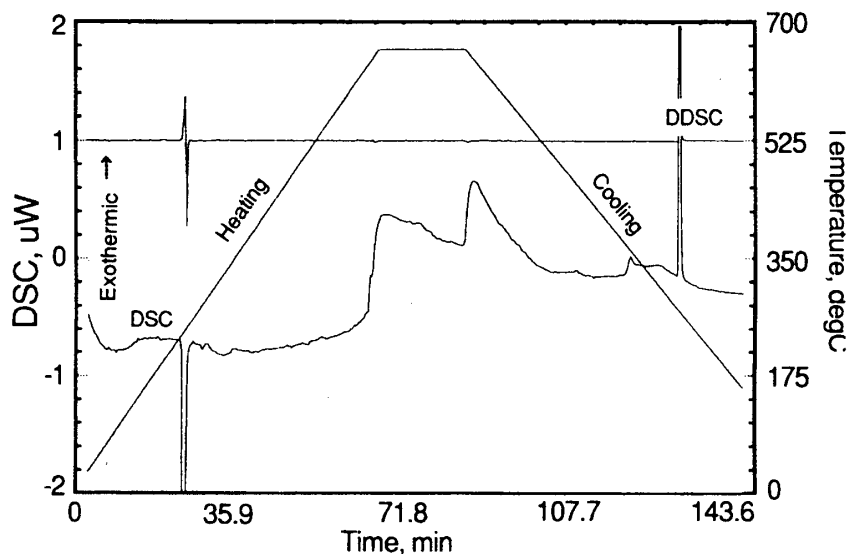


Fig. 2 DSC curve of Sn-3mass%Cu-7mass%Sb alloy during heating up to 650 C and cooling down to room temperature.

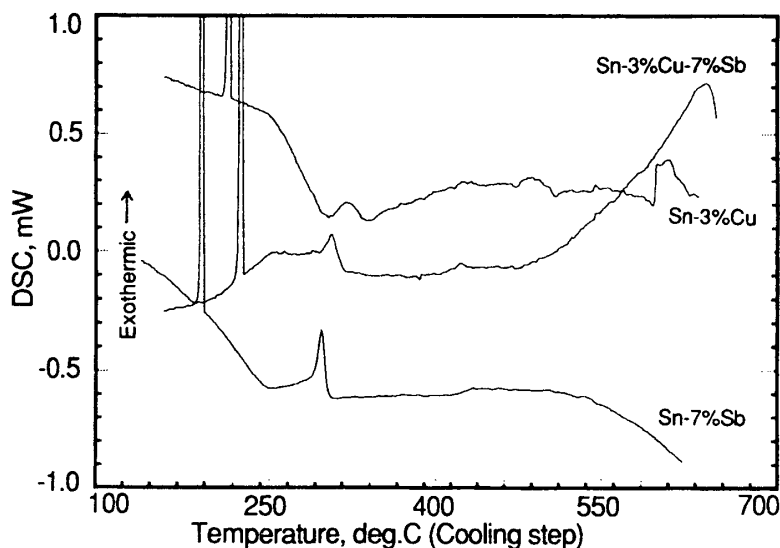


Fig. 3 DSC curves of Sn-Cu, Sn-Sb and Sn-Cu-Sb alloys during cooling process.

Table 2 Results of thermal analysis for Sn-Cu, Sn-Sb and Sn-Cu-Sb alloys.

Composition		Arrest temperature, °C		
Cu, mass %	Sb, mass %	2nd peak	1st peak	Ref. liquidus point
2	0	208.7	286.5	282
3	0	214.8	320.0	313
5	0	188.6	342.8	—
0	5	224.8	258.3	—
0	7	189.9	295.9	—
0	9	235.5	?	—
2	3	222.1	299.9	282*
2	5	222.1	256.9	282*
2	7	226.1	287.8	282*
2	9	228.8	259.6	282*
3	3	216.7	301.2	313*
3	5	203.3	283.9	313*
3	7	224.8	305.2	313*
3	9	230.2	305.3	313*

\* : Extrapolated.

らを第2ピークと呼ぶ)。

本実験で作製したすべての試料に関して熱分析を行い、得られた第1および第2ピークの現われる温度をまとめて Table 2 に示す。

なお、ここでは Harding ら<sup>1)</sup>による液相線に関する結果を参考のために示した。

これらのピークが現われる温度と合金状態図との関係について述べる。Fig.4 は Harding ら<sup>1)</sup>および Gunzel ら<sup>2)</sup>が報告した Sn-Cu, Sn-Sb および Sn-Sb-Cu 系状態図であり、1例として Fig.3 に示した DSC 曲線のうち、Sn-3% Cu-7% Sb 合金に関する曲線で約 600K の第1ピークおよび約 500K での第2ピークは Fig.4 の Sn-Sb-Cu 系状態図と対応させると、それぞれ①の液相線を交差する温度の約 573K に相当し、DSC 曲線の約 600K における発熱の第2ピークは状態図中の②の固相線に対応する。すなわち冷却中で①の温度に達すると液体状態の合金中に個体の  $\gamma$  相が析出し始め、発熱反応が出現する。さらに温度が下がり、状態図中の②に達すると液体状態の合金と個体の  $\alpha$  および  $\gamma$  相から液体が凝固し、すべて

固相の  $\alpha$  および  $\gamma$  相に移行する。この凝固にともなう発熱反応が DSC 曲線上で大きな発熱反応として観察されたことになる。なお、Fig.3 の Sn-3% Cu-7% Sn 合金に関する第2

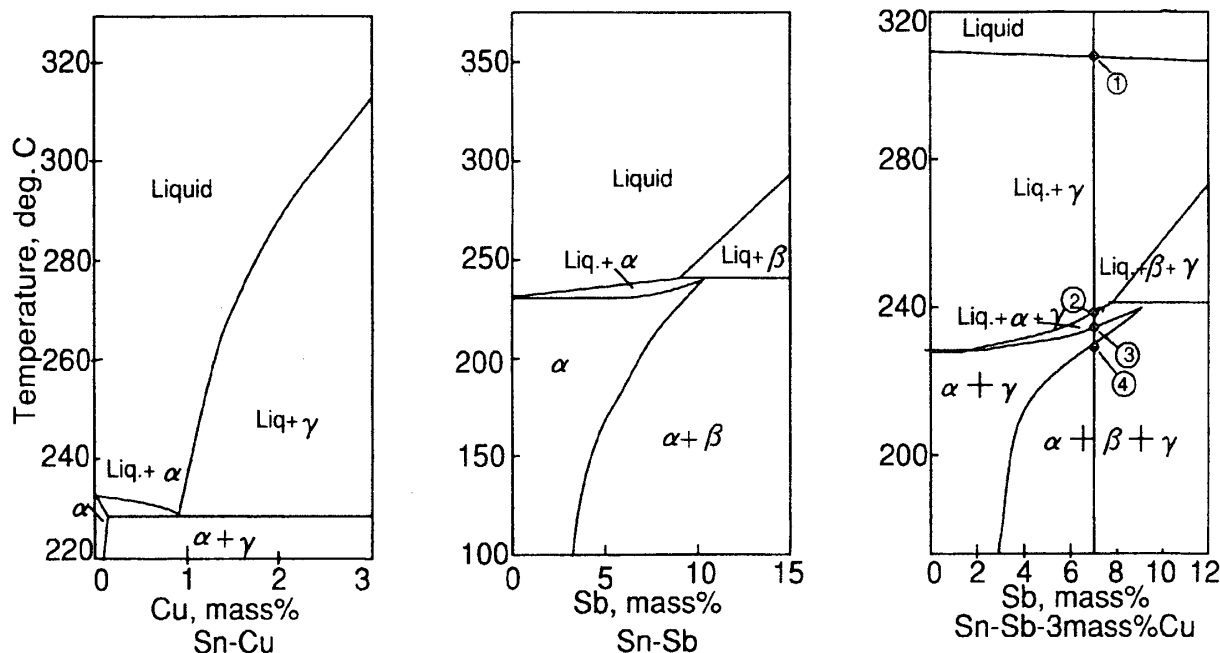


Fig. 4 Phase diagrams of Sn-Cu, Sn-Sb and Sn-Sb-3mass%Cu alloys (Harding et al).

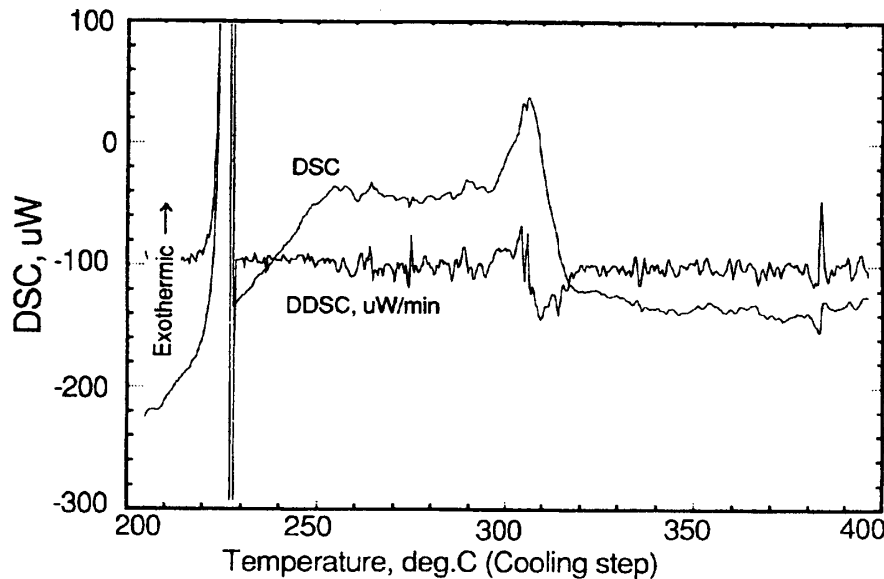


Fig. 5 DSC curve of Sn-3mass%Cu-7mass%Sb alloy during cooling from 400 C to 200 C.

ピークと第1ピーク間の曲線を拡大したのが Fig.5 である。この温度範囲内の DSC 曲線は複雑であり、約 530K に第3の小さく、かつ裾が広がった発熱ピークが現われている。Fig.4 の3元系状態図から明らかなように、第2ピークと第1ピークが現われる温度域での状態図も複雑である。ただし、これら両者を比較すると第3のピークは液相 +  $\gamma$  → 液相 +  $\alpha$  +  $\gamma$  変態、すなわち、液相の一部が固相  $\alpha$  の析出に基づくものと思われる。なお、Fig.4 中の④と記したところで冷却中に  $\alpha$  +  $\gamma$  →  $\alpha$  +  $\gamma$  +  $\gamma$  変態点に相当する発熱反応が生じるはずであるが、この場合は固体状態のため、大きな熱の出入りが認められなかったものと思われる。この変態点を検出するにはさらに精密な測定が必要と思われる。

本実験により得られた第2ピークの現われる温度と Harding らが報告した液相線に相当する温度は比較的によく一致する。これは、本実験では試料の溶解作製に際して合金化が良好であったことを示している。またこれら合金を作製するに際して、大気中に行ったが、合金を構成する Sn, Cu および Sb の酸化しやすさを知る必要がある。Table 3 はこれら純金属に属する酸化物の生成エンタルピーの

値を示してある<sup>3)</sup>。ただし、参考までにアルミニウム酸化物に関してもその値を示した。Cu に関してはその酸化物の生成エンタルピー値は小さく、酸化しにくい、Sn および Sb の酸化物はいずれもエンタルピー値は比較的に大きく酸化しやすいことを示している。ただし、参考値として示したアルミニウム酸化物に関してはそのエン

Table3 Heat of formation of some oxides for Cu, Sb and Sn.

Substance	$-H_{298}$ (kcal/mole)
Cu <sub>2</sub> O	40.0±0.7
CuO	37.1±0.8
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	167.0±3.0
SbO <sub>2</sub>	251.1±5.0
SnO	68.4±0.3
SnO <sub>2</sub>	138.7±0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400.0±1.5

タルピー値は非常に大きく酸化しやすいことを示しているが、一般にアルミニウムは大気中で溶解しても溶湯表面が強固な薄い酸化被膜で保護され、その結果溶湯は酸化されにくいことが経験として知られている。むしろ溶解金属中への大気中からの酸素の溶解量が重要となる。事実、溶解アルミニウム中への酸素の溶解は非常に少ないとされており<sup>4)</sup>、結局本実験で取り上げた溶湯 Sn 中への酸素の溶解量が少ないことも合金が酸化されにくく、溶解作業が容易である結果、本実験結果と Harding らの結果が一致したものと思われる。

### III-2 ピューターの機械的性質

本合金系の合金元素添加率と機械的性質に

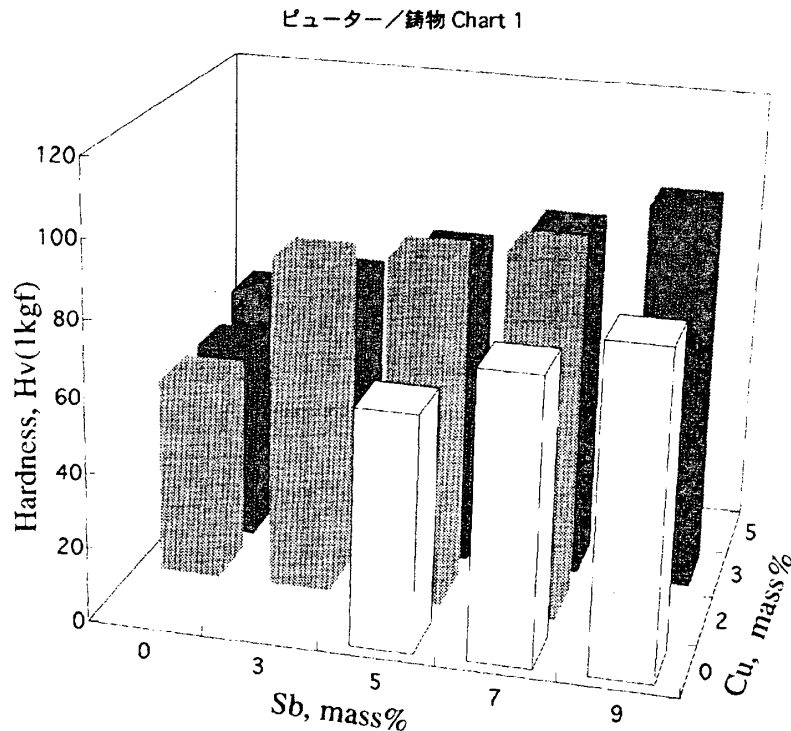


Fig. 6 Influence of Cu and Sb addition on the hardness for Sn-Cu-Sb ternary alloys.

について検討する。ただし、本実験では機械的性質として硬さについてのみ測定した。

Fig. 6 はSb および Cu の濃度と硬さとの関係を示す。すでに述べたようにピューターとしての Sn-Cu-Sb 合金は経験的に 3mass% の Cu と 7mass% の Sb を合金化させて使用されている。まず、Sn に Sb だけを合金させた試料（図中の白色で表わした角棒）では Sb 添加率が高いほど硬さは上昇する。Cu を 2mass% の一定にして Sb 添加率を変えた場合（薄い灰色の棒）には Sb 3-7mass% の範囲ではほとんど硬さの変化はなく、他の合金添加率のものに比較して硬さは高い値を示す。つぎに、Cu を 3mass% の一定として Sb 添加率を変化させた場合（濃い灰色の棒）には Sb 添加率の増大により硬さは連続的に上昇する。しかし、Sn に Cu を 5mass% 添加した 2 元系合金の場合（黒色の棒）にはほとんど硬さの上昇は認められなかった。

以上の硬さに関する結果より、Sn への Cu

および Sb の同時添加、特に Sb の添加によって初めて硬さが上昇することが確認された。

本合金系の強化機構について簡単に考察する。まず強化機構を推察する糸口として、Fig. 4 に示した Sn-Sb 2 元系および Sn-Cu-Sb 3 元系状態図で示されているように、これら合金の  $\alpha$  固溶体領域は低温度で低 Sb 側に片寄っており、高温域で大きく高 Sb 濃度側に広がっている。このような状態図を示す合金系はアルミニウム合金で認められている、典型的な時効硬化型合金と判断して差し支えない<sup>6)</sup>。すなわち高温状態

の  $\alpha$  固溶体領域で固溶していた Sb（または Sb と Cu）がその後の急冷により低温で過飽和状態から平衡状態への移行段階に固溶していた Sb が金属間化合物の SnSb（またはそれに Cu が関わった金属間化合物）などの微粒子として析出し、硬さを上昇させたものと思われる。すなわち、アルミニウム合金などで観察される室温時効が進行し、本合金系の硬さが上昇したものと思われる。

最後に、工芸材料合金の立場からピューターとしての Sn-Cu-Sb について簡単に述べる。すでに上の実験結果と考察で述べたように、Sn-3% Cu-7% Sb 組成のもので機械的性質は最も優れている。従って工芸製品の強度の点からこのような組成の合金が好ましいと思われるが、ただ Sb は毒性がある<sup>6)</sup>ので食器類には Sb の少ない方が好ましく、一般には Sn-3% Cu-5% Sb 組成の合金が採用されているようである。

#### IV 結 言

スズを基としたスズー銅ーアンチモン合金は一般にホワイトメタルと呼ばれ、工業用軸受け材料やピューターと呼ばれる工芸材料に多く利用されている。本実験では工芸材料の立場から金相学および機械的性質について実験と検討を行った。得られた結果は次の通りである。;

- (1) Sn-Cu および Sn-Sb 2 元系合金の冷却過程において熱分析曲線の上で 2 種類の発熱ピークが観察された。一方, Sn-Cu-Sb 3 元系合金では 3 種類のピークが観察された。これら 3 種類の合金の 600K 付近で現われる第 1 ピークは平衡状態図中の液相線上の点に相当する。約 500K で現われる第 2 のピークは, それぞれ Sn-Cu 系では  $\alpha/\alpha$

+  $\eta$ , Sn-Sb 系では  $\alpha/\alpha + \beta$ , Sn-Cu-Sb 系では  $\alpha + \gamma/\alpha + \beta + \gamma$  の変態温度に相当する。Sn-Cu-Sb 3 元系合金だけは 520 K 付近で第 3 のピークが観察された。これは平衡状態図中の固相線温度に相当する。

- (2) 5mass% Cu までの Sn への添加による硬さへの影響はほとんど認められなかった。しかしながら, Sn への Sb の添加は硬さを著しく向上させた。Sn への Cu と Sb の同時添加は 3 元系合金の硬さを効果的に高めた。
- (3) 本 3 元系合金の強化機構は時効硬化型であると考えられる。

〔謝 辞〕 本実験に使用した試料はすべて本学専攻科生により作製されたものであり, ここに深く感謝します。

#### 文 献

- 1) J. V. Harding, W. T. Pell-Walpole : J. Inst. Metals, 75(1948/49), 124.
- 2) E. Gunzel, K. Schubert : Z. Metallk. 49(1958), 124.
- 3) O. Kubaschewski and E.L.L. Evans, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, (1958), 225.
- 4) M. Hansen and K. Anderko : "Constitution of Binary Alloys", Mc Graw-Hill Book C. Inc., (1958), 1066.
- 5) 横田 勝, 則俊雅春, 原 章, 花立有功, 蓑論晃男 : 日本軽金属学会, 第85回秋期大会講演概要 (1993年11月11日), p131。
- 6) 和田 攻 : 金属と人—エコトキシコロジーと臨床—, 朝倉書店, (1986), p284。

## Metallography and Mechanical Properties of Sn-Cu-Sb(Pewter) Ternary Alloys

Masaru Yokota, Haruhisa Mifune and Katsuro Shimizu

(Received November 1, 1993)

### ABSTRACT

Tin base-Cu-Sn ternary alloy is generally used for both industrial bearing materials, called White metal, and arts and craft material, called Pewter. In the present experiment, metallography and some mechanical properties of this alloy system were examined on the basis of materials for arts and crafts. The results obtained were as follows;

- (1) Two kinds of exothermic peaks on thermal analysis curves were observed in the cooling process for the specimens of Sn-Cu and Sn-Sb binary alloys. On the other hand, three kinds of exothermic peaks were observed for the specimen of Sn-Cu-Sb ternary alloy. The first peaks appeared at around 600K for these three kinds of specimens corresponding to the points of solidus lines on the equilibrium phase diagrams. The second peaks appeared at around 500K corresponding to the transus points of  $\alpha/\alpha + \eta$  for Sn-Cu,  $\alpha/\alpha + \beta$  for Sn-Sb and  $\alpha + \gamma/\alpha + \beta + \gamma$  for Sn-Cu-Sb alloys, respectively. Only for the Sn-Cu-Sb ternary alloy, was a third peak observed at a temperature of around 520K, corresponding to the solidus point in the equilibrium phase diagram.
- (2) Influence of the Cu addition of up to 5mass% to Sn on the hardness was hardly recognized. However, Sb addition to Sn enhanced the hardness remarkably. Addition of both Cu and Sb to Sn effectively enhanced the hardness of the Sn-Cu-Sb ternary alloys.
- (3) The cause of the ternary alloys strengthening is thought to be related to the hardening of metal during the annealing process.

### KEY WORDS

Sn-Cu-Sb ternary alloy, Materials for Arts and Crafts, Pewter, Metallography, Mechanical Properties.